

DERWENT-ACC-NO: 1997-138179

DERWENT-WEEK: 199713

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solder paste mfg method used  
in electronic components  
e.g. ceramic capacitor uses  
organic solvent with  
polyvinyl butyral to promote  
adhesion between pair of  
electrodes through dielectric  
green sheet

INVENTOR: YASUDA T

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL MINING CO[SUMM]

PRIORITY-DATA: 1995JP-184776 (June 28, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE
LANGUAGE	
JP 09017687 A	January 17, 1997
JA	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-
NO	APPL-DATE	
JP 09017687A	N/A	
1995JP-184776	June 28, 1995	

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
------	-----	------

CIPP H01G4/12 20060101  
CIPS H01B1/16 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09017687 A

BASIC-ABSTRACT:

The method involves addition of polyvinyl butyral and organic solvent, to bind a pair of electrodes of ceramic capacitor through a dielectric green sheet.

The organic solvent is mainly composed of mud terpeneol.

ADVANTAGE - Inhibits sheet attachment and delamination generation. Improves product yield and quality.

TITLE-TERMS: SOLDER PASTE MANUFACTURE METHOD  
ELECTRONIC COMPONENT CERAMIC  
CAPACITOR ORGANIC SOLVENT POLYVINYL  
BUTYRAL PROMOTE ADHESIVE PAIR  
ELECTRODE THROUGH DIELECTRIC GREEN  
SHEET

DERWENT-CLASS: V01 X12

EPI-CODES: V01-B03A; X12-B;

SECONDARY-ACC-NO:

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1997-114176

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-17687

(43) 公開日 平成9年(1997)1月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 6 1		H 0 1 G 4/12	3 6 1
H 0 1 B 1/16			H 0 1 B 1/16	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-184776

(22) 出願日 平成7年(1995)6月28日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 安田 拓夫

東京都青海市末広町1-6-1 住友金属

鉱山株式会社電子事業本部内

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサ内部電極用ペーストおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 シートアタックおよびデラミネーションの発生を効果的に抑制し得る積層セラミックコンデンサ内部電極用ペーストの提供。

【構成】 ポリビニールブチラールを有機バインダーとして含有する誘電体グリーンシートと組合せて構成される積層セラミックコンデンサ内部電極用ペーストの樹脂溶液に、ジハイドロクワヒネオールを用いる。

【効果】 高品質の積層セラミックコンデンサを高歩留で安定して製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニールブチラールを有機バインダーとして含有する誘電体グリーンシートと組合せて構成される積層セラミックコンデンサの内部電極用ペーストであって、該ペーストの有機ビヒクル中にジハイドロターピネオールを含有することを特徴とする積層セラミックコンデンサ内部電極用ペースト。

【請求項2】 ポリビニールブチラールを有機バインダーとして含有する誘電体グリーンシートと組合せて構成される積層セラミックコンデンサの内部電極用ペーストの製造方法において、該ペーストの樹脂溶解に用いられる有機溶剤主成分としてジハイドロターピネオールを使用することを特徴とする積層セラミックコンデンサ内部電極用ペーストの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子部品の製造分野で使用される積層セラミックコンデンサの内部電極用ペーストとその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子部品の軽薄短小化が進み、チップ部品である積層セラミックコンデンサ（MLCC）に関しても小型化、高容量化の要求がますます高まりつつある。MLCCの小型化と高容量化をはかる最も効果的な手段は、内部電極と誘電体層を薄くして多層化をはかることである。

【0003】MLCCは、一般に次の工程を経て製作される。すなわち、チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）等で代表される誘電体粉末とポリビニールブチラール等の有機バインダーからなる誘電体グリーンシートにパラジウムペーストをスクリーン印刷し、これを乾燥する。次いで、内部パラジウム電極が交互に重なるように積層した後、熱圧着し、該熱圧着体を目的の大きさに切断する。続いて、バインダーのバーンアウトおよび内部パラジウム電極と誘電体の焼結を目的として約1300℃でこれを焼成し、MLCCと外部のデバイスを結合するための外部電極（通常、銀が使用される）が該焼結体に付けられ、製品となる。

【0004】内部電極用ペーストは、パラジウムあるいはニッケルの微粉末からなる金属粉末、セルローズ系あるいはアクリル系樹脂からなる有機バインダー、およびターピネオール、トリメチルベンゼン等からなる溶剤等から構成され、3本ロールミルによって混練し、混合分散することにより製造される。すなわち、内部電極用ペーストは、有機バインダーとなる樹脂を有機溶剤に溶解して得られた有機ビヒクル中にパラジウム等の金属微粉末を分散させ、粘土調整用の希釈剤を加えたものである。

【0005】有機ビヒクル中の有機溶剤には通常、ターピネオール、トリメチルベンゼン、メチルエチルケトン

等が用いられ、有機バインダーとしては、エチルセルローズ、ニトロセルローズ等のセルローズ系樹脂や、ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート等のアクリル系樹脂が使用される。加えて、粘度は一般に回転粘度計において100回転における粘度が50,000cps以下になるように調整される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】積層セラミックコンデンサ（MLCC）の製造工程中、内部電極用ペーストをスクリーン印刷した誘電体グリーンシートの熱圧着体を焼成するときに不良品が発生することが多い。その原因の一つとして、誘電体層と内部電極層の間に発生する層間剥離現象（デラミネーション）がある。デラミネーションの発生原因は種々考えられているが、未だ十分な解明と対策が行われていないのが現状である。

【0007】本発明者らは、内部電極用ペーストおよび誘電体グリーンシート中の有機バインダーの相互溶解用とデラミネーションの關係に注目し、従来の内部電極用ペーストに問題点を見出した。

【0008】すなわち、内部電極用ペーストには、有機バインダーとしてエチルセルローズ、その有機溶剤としてターピネオール（通常 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型および $\gamma$ 型ターピネオール異性体の単体あるいは混合物）が使用されている。このターピネオールは、誘電体グリーンシートに有機バインダーとして広く使用されているポリビニールブチラールを溶解させる作用（シートアタック）がある。このシートアタックがあると、内部電極ペーストをグリーンシートに印刷した直後から積層体の焼成工程に至るまでに誘電体グリーンシートを膨潤し、デラミネーションを発生させる。デラミネーションが起こると、MLCCの耐電圧性、絶縁性を低下させ、目的とする静電容量が得られなかったり、負荷寿命特性を劣化させるという問題がある。

【0009】本発明は、上記シートアタックを解消し、デラミネーションの発生を効果的に抑制できる積層セラミックコンデンサの内部電極用ペーストとその製造方法を提案しようとするものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリビニールブチラールを有機バインダーとして含有する誘電体グリーンシートと組合せて構成される積層セラミックコンデンサの内部電極用ペーストであって、該ペーストの有機ビヒクル中にジハイドロターピネオールを含有することを特徴とする積層セラミックコンデンサ内部電極用ペーストである。また、その製造方法としては、該ペーストの樹脂溶解に用いられる有機溶剤主成分としてジハイドロターピネオールを使用することを特徴とするものである。

【0011】本発明方法により作製される積層セラミックコンデンサ（MLCC）は、誘電体グリーンシートと

内部電極用ペーストの多層積層体である。誘電体グリーンシートは、チタン酸バリウム等の誘電体粉末とポリビニルブチラルの有機バインダーからなる。内部電極用ペーストは、エチルセルロース等の樹脂からなる有機バインダーおよびジハイドロタービネオールからなる有機ビヒクルと、パラジウム等の貴金属またはニッケルからなる電極形成成分と、粘土調整用希釈溶剤からなる。

#### 【0012】

【作用】本発明において、ペーストの樹脂溶解に用いられる有機溶剤主成分としてジハイドロタービネオールを使用することとしたのは、以下に記載する理由による。すなわち、デラミネーションの発生原因の一つであるシートアタックは、誘電体グリーンシートに使用される有機バインダーすなわちポリビニルブチラルをそれに接した内部電極用ペースト中の有機溶剤が溶解するために生じる。そのため、誘電体グリーンシートに使用される有機バインダーに対する溶解性が低く、内部電極用ペーストに使用されるエチルセルロース樹脂に対する溶解性が高く、その溶解物がペーストとして使用できる適度の粘性と乾燥性を有する有機溶剤としてジハイドロタービネオールが好適である。

【0013】本発明の内部電極用ペーストの有機ビヒクル中におけるジハイドロタービネオールの量は、80～90重量%程度が好ましい。すなわち、ジハイドロタービネオールの量が80%重量未満では、エチルセルロースの溶解性が著しく低いとともに、有機ビヒクルの粘性が著しく高く、ペースト作製時の作業性を著しく悪化させる。他方、ジハイドロタービネオールの量が90重量%を超えると、有機ビヒクルの粘性が低すぎ、3本ロールミル等による混練を効率よく行うことができない。

【0014】また、本発明の内部電極用ペーストのパラジウム粉末の量は、40～60重量%が好ましい。すなわち、ペースト中においてパラジウム粉末が40重量%未満では焼成後の電極厚さが小さくなり、抵抗値が著しく上昇したり、導電性を失い、目的とする静電容量が得られない場合があり、他方、60重量%を超えると焼成後の電極膜厚が大きくなり、デラミネーションの発生原因となるからである。

【0015】さらに、当該ペースト中の有機ビヒクルの量は、20～40重量%が好ましい。その理由は、20重量%未満では乾燥膜の強度が小さくなり、印刷後の内部電極表面にキズ等が発生しやすくなり、他方、40重量%を超えると焼成後の電極厚さが小さくなり、抵抗値が著しく上昇したり、電極としての導電性を失い、目的とする静電容量が得られない場合が起るからである。

#### 【0016】

##### 【実施例】

##### 実施例1

内部電極用ペーストに使われる有機ビヒクルの作製は、各種溶剤をオイルバス中にて温度80℃まで加熱し、攪

拌羽根で攪拌しながら有機バインダー用樹脂を徐々に加えることにより行った。続いて、当該樹脂が完全に溶解したことを確認するため、溶解物の一部を取出しプレバート上で当該樹脂の溶け残りがいないことを確認した。

【0017】有機ビヒクルの有機バインダー用樹脂には、トルエンとエタノールの混合溶液（重量比1：1）中にエチルセルロースを5%溶解したときの粘度が150cpsから250cpsの範囲となるエチルセルロースを用いた。作製した有機ビヒクルの組成を表1に示す。

【0018】本実施例では、上記有機ビヒクル35g、平均粒径0.3μmのPb粉末（商品名：SFP-301P、住友金属鉱山株式会社製）50g、および希釈剤（商品名：ミネラルスピリッツA、日本石油株式会社製）を15g秤量し、3本ロールにより十分混練し、100gの内部電極用Pbペーストを製造した。製造したPbペーストは、ブルックフィールド社製の回転粘度計により、100回転での粘度が50,000cps以下であることを確認した。

【0019】次に、シートアタックの有無を調べるため、本発明の有機溶剤であるジハイドロタービネオールをポリビニルブチラル樹脂を含む厚さ35μmのBaTiO<sub>3</sub>系誘電体グリーンシート（30mm×30mm）に一滴滴下し、グリーンシートがシートアタックされるまでの時間を目視により測定した。その結果を表2に示す。

【0020】また、得られた内部電極用ペーストを、上記グリーンシートに厚さ約15μmとなるようにスクリーン印刷し、そのシートを60℃で3分乾燥させた。その後、このシートを積層し、80℃、100kg/cm<sup>2</sup>の条件で3分間熱圧着し、内部電極が20層の積層体を作製した。続いて、その積層体を3mm×5mm角に切断し、大気炉にて1350℃で2時間焼成した。しかる後、この焼成体を研磨し、断面を光学顕微鏡にて観察し、デラミネーション発生数を求めた。その結果を表3に示す。表中の数字は20個のサンプル中に観察されたデラミネーションの発生割合を示す。

#### 【0021】比較例

内部電極用ペーストの溶剤として従来使用されているタービネオールを上記実施例1と同様の手法でシートアタックテストし、その発生時間を測定した結果を表2に併せて示す。次に、実施例1と同様の製法で、このタービネオールを使用した有機ビヒクルを表1に示す配合比で製造し、実施例1と同じ配合でペーストを作製し、実施例1と同様の手法でデラミネーション発生割合を測定した結果を表3に併せて示す。

【0022】表2の結果より明らかなごとく、従来のタービネオールはシートアタック開始時間が1分であるのに対し、本発明の有機溶剤は2分40秒とシートアタック開始時間が2.5倍以上長くなっている。また、表3

の結果より明らかなごとく、従来のタービネオールを溶剤にしたものは、デラミネーション発生頻度が13/30であって60%以上の確率であるのに対し、本発明の有機溶剤を用いたものは、6/20すなわち30%以下\*

\*の頻度となっている。

【0023】

【表1】

有機ビヒクルの組成		
本発明	ジハイドロタービネオール 85wt%	エチルセルロース 15wt%
比較例	タービネオール 85wt%	エチルセルロース 15wt%

【0024】

※ ※【表2】

供試 No.	有機溶剤の種類	時 間 (秒)	シートアタック の有無
本 発 明	1 ジハイドロタービネオール	20	◎
	2 "	40	◎
	3 "	60	◎
	4 "	80	◎
	5 "	100	◎
	6 "	120	◎
	7 "	140	◎
	8 "	160	○
	9 "	180	○
比 較 例	10 タービネオール	20	◎
	11 "	40	◎
	12 "	60	○
	13 "	80	○
	14 "	100	○
	15 "	120	○
	16 "	140	×
	17 "	160	×
	18 "	180	×

◎：シートアタック皆無

○：シートアタックあり

×：シートアタック顕著

【0025】

★ ★【表3】

7

8

ペースト	有機ビヒクル	デラミネーション (個数/チップ数)
本発明	ジハイドロターピネオール85wt% +エチルセルロース15wt%	6/20
比較例	ターピネオール85wt% +エチルセルロース15wt%	13/20

【0026】

【発明の効果】以上説明したごとく、本発明の積層セラミックコンデンサ内部電極用ペーストは、シートアタックおよびデラミネーションの発生を効果的に抑制できる\*

\*という優れた効果を有するので、高品質の積層セラミックコンデンサを高歩留で安定して製造することができる。